

NOTA 1481

november 1983

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

DE KALKPOTENTIALAAL ALS RELEVANTE PARAMETER

VOOR HET NATUURBEHEER

drs. R.H. Kemmers

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. IONENRATIO IN RELATIE TOT DE BASENBEZETTING	1
3. CALCIUM-WATERSTOF ANTAGONISME	5
4. DE KALKPOTENTIAAL	6
5. GAPON-COEFFICIENT	8
6. EVENWICHTSREACTIES EN IONENRATIO	15
7. KALKPOTENTIAAL, GRONDWATERSTAND EN CO ₂ SPANNING	16
8. KALKPOTENTIAAL EN FOSFAAT	20
9. OPLOSBAARHEID FOSFAATMINERALEN	21
10. SAMENVATTING	25
11. LITERATUUR	27

1. INLEIDING

Recent ecologisch onderzoek legt sterk de nadruk op de invloed van de chemische samenstelling van het grondwater op bodemchemische processen. Daarbij wordt verondersteld dat 'de relatieve concentratie' van het Ca^{2+} -ion (ionenratio) in het grondwater indicatief is voor de basenbezetting van het adsorptiecomplex enerzijds en de aard van de stikstof en fosfaat huishouding anderzijds.

Niet in alle gevallen wordt in de bodem een hoge Ca^{2+} -bezetting aangetroffen bij een hoge ionenratio van het grondwater. Het is van belang inzicht te hebben in de processen welke verantwoordelijk zijn voor het divergeren van deze parameters.

Het inzicht in deze processen kan een schakel vormen tussen de chemie van het grondwater en de chemische eigenschappen van de grond in de wortelzone. Via deze koppeling kan een duidelijker relatie worden gelegd tussen de positionele eigenschappen van het milieu, geïndiceerd door de ionenratio, de conditionele eigenschappen van het milieu, geïndiceerd door bijvoorbeeld de pH van de bodem en de operationele eigenschappen welke als de primaire standplaatsfactoren, zoals de beschikbaarheid van P en N componenten voor de plant, kunnen worden opgevat.

2. IONEN RATIO IN RELATIE TOT DE BASENBEZETTING

Uit onderzoek in natuurreservaten in de Gelderse Vallei en in beekdalen van het Zuidelijk Peelgebied blijkt dat locaties met een hoge ionenratio van het grondwater niet in alle gevallen gekenmerkt worden door een hoge Ca^{2+} -bezetting van het adsorptie complex (fig. 1).

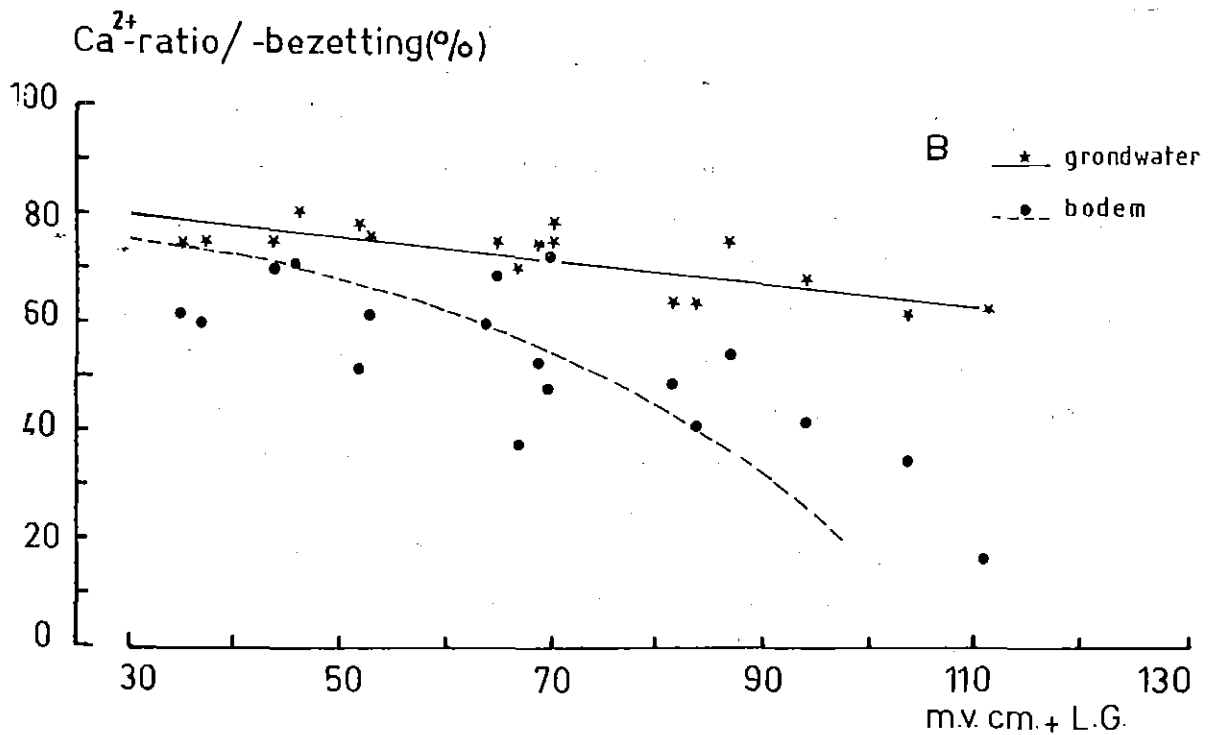
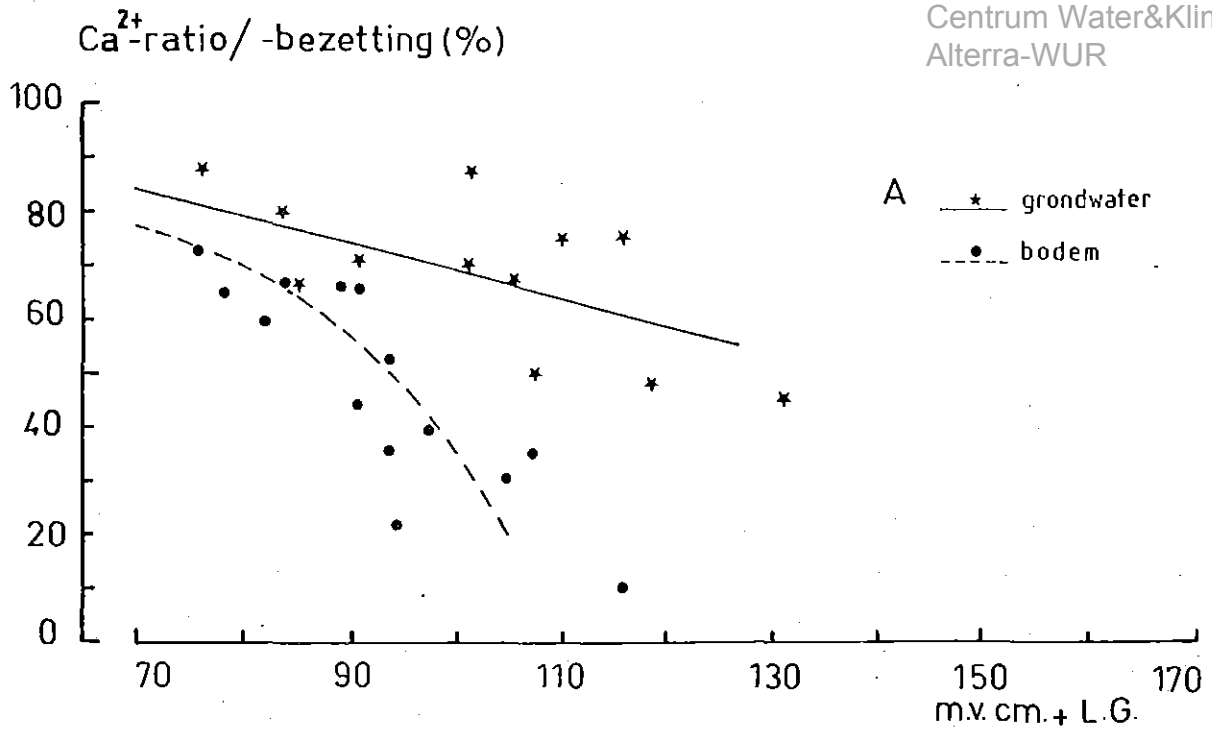


Fig. 1. Ionenratio's van het grondwater en Ca-bezetting op het adsorptiecomplex boven het bemonsterde grondwater gerelateerd aan de hoogteligging van het maaiveld boven de laagste zomergrondwaterstand

A. Minerale gronden

B. Organische gronden

In beide gebieden blijken de ionenratio en de Ca^{2+} -bezetting te divergeren naarmate de diepte van de GLG toeneemt. Dit effect is sterker in minerale gronden dan in organische gronden.

Uit de sterke correlatie die aanwezig is tussen de Ca^{2+} -bezetting en de pH-KCl van de bodem (fig. 2) kan de conclusie getrokken worden dat in gebieden met een ionenratio $> 0,6$ een antagonisme aanwezig is tussen het Ca^{2+} -ion en het H^+ -ion op het adsorptiecomplex.

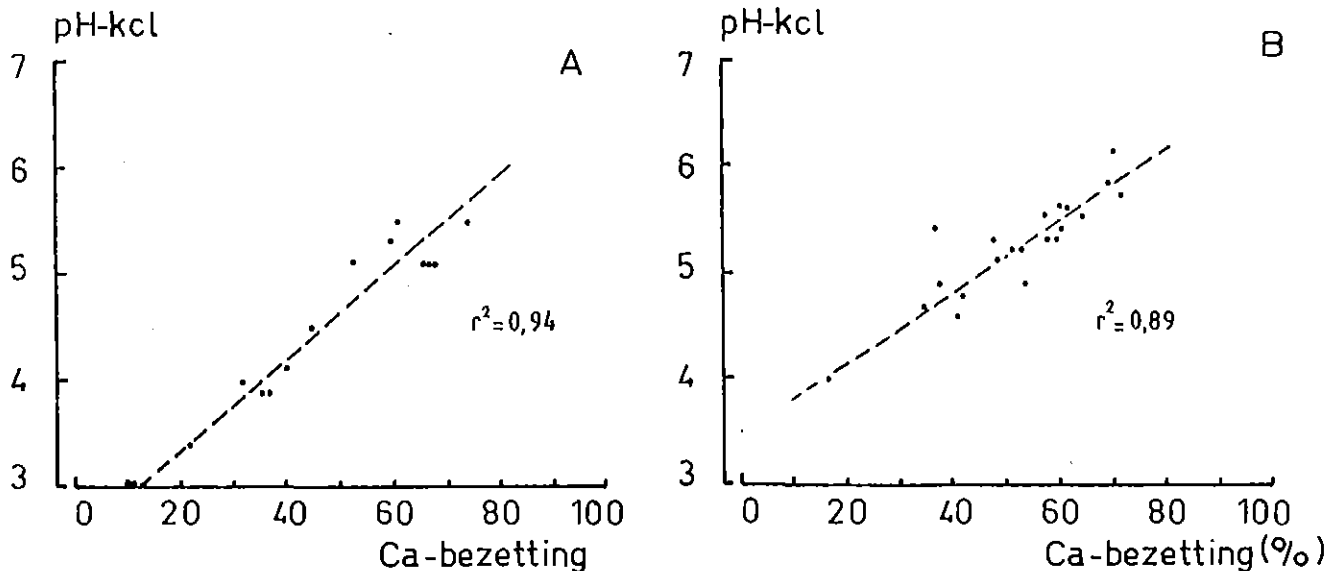


Fig. 2. De pH-KCl in afhankelijkheid van de Ca-bezetting van adsorptie-complex (0,5 cm -mv)

A. Minerale gronden ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 0,04 \text{ Ca}_s + 2,46$)

B. Organische gronden ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 0,03 \text{ Ca}_s + 3,46$)

Dit antagonisme veronderstelt dat het Ca^{2+} -ion wordt verdrongen van het adsorptiecomplex door het H^+ -ion als de grondwaterstand op een lager niveau komt te liggen. Indien gegevens van ruimtelijke patroonstudies gehanteerd worden om processen in de tijd te kunnen begrijpen blijkt dat geringe verschillen in diepte van de zomer-

grondwaterstand ten opzichte van maaiveld aanleiding zou kunnen zijn tot aanzienlijke verschillen van de aeratie van de bovengrond (fig. 3 A + B).

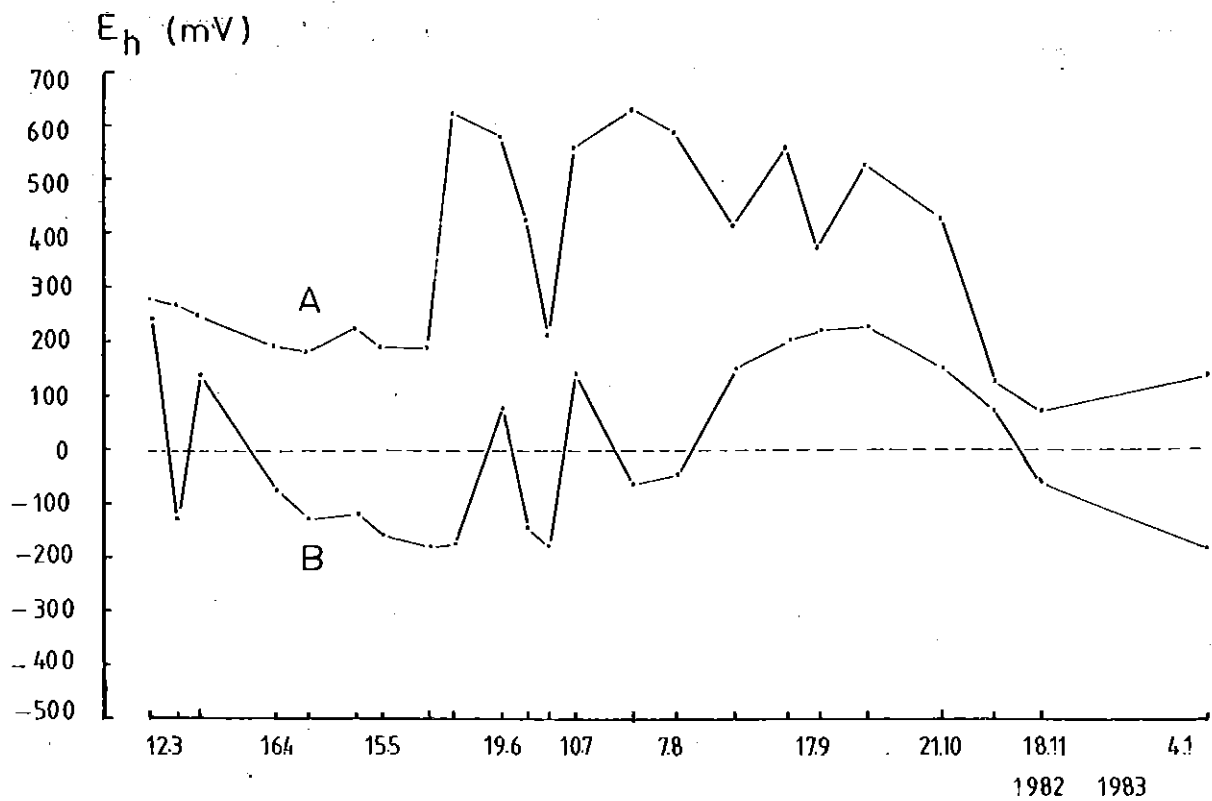


Fig. 3. Redox potentialen in de bovengrond in afhankelijkheid van de hoogteligging van het maaiveld bij gelijke zomergrondwaterstand in m +NAP
A. Maaiveldshoogte
B. Maaiveldshoogte

In anaerobe gronden zullen de overwegend reducerende omstandigheden aanleiding zijn tot protonen consumptie wat zal leiden tot neutrale waarden van de pH van de bodem.

In aerobe gronden is daarentegen oxidatie van organisch materiaal mogelijk. Dit oxidatieproces moet beschouwd worden als bron van waterstofionen in het systeem. Deze waterstofionen zullen een verzurend effect hebben wat tot uiting komt in het teruglopen van de Ca^{2+} bezetting van het adsorptiecomplex.

3. CALCIUM-WATERSTOF ANTAGONISME

Het antagonisme tussen Ca^{2+} -ionen en H^+ -ionen op het adsorptiecomplex impliceert tevens een antagonisme in het bodemvocht. De uitwisselingsreacties tussen bodem en oplossing kunnen met behulp van fysisch-chemische evenwichtsrelaties worden beschreven. Voor Ca^{2+} en H^+ geldt (BOLT and BRUGGENWERT, 1976):

$$K_{\text{H}/\text{Ca}}^{\text{G}} = \frac{H_s}{\text{Ca}_s} \cdot \frac{\sqrt{\text{Ca}^{2+}}}{[\text{H}^+]}$$

waarin:

$$K_{\text{H}/\text{Ca}}^{\text{G}} = \text{Gapon coëfficiënt (Mol/l)}^{-\frac{1}{2}}$$

$$H_s = \text{Waterstofionenbezetting (meq/100gr)}$$

$$\text{Ca}_s = \text{Calcium ionenbezetting (meq/100 gr)}$$

Door deze vergelijking in logaritmen te zetten ontstaat een uitdrukking voor de zogenaamde kalkpotentiaal:

$$\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}^{2+} = \log K_G + \log \frac{\text{Ca}_s}{H_s}$$

waarin:

$$-\log x = \text{px}$$

Uit een en ander kan afgeleid worden dat de waterstofionenconcentratie van een systeem nooit een op zichzelf staande grootte kan zijn maar gerelateerd moet worden aan zijn verhouding tot andere kationen. In deze bijzondere situatie waarin Ca^{2+} als antagonist

voor H^+ kan worden beschouwd, ligt het voor de hand de H^+ concentratie te beschouwen ten opzichte van de Ca^{2+} concentratie.

Voordeel van deze uitdrukking boven weergave als pH zonder meer is dat de kalkpotentiaal gebaseerd is op een verhouding tussen Ca^{2+} en H^+ ionen en daardoor niet gevoelig is voor veranderingen in het bodemvochtgehalte. Verdamping of indikking van de bodemoplossing heeft derhalve geen invloed op de waarde van de kalkpotentiaal.

Een tweede voordeel van het gebruik van deze grootheid is dat er een directe schakel ontstaat tussen de chemische samenstelling van het grondwater c.q. bodemvocht en de chemische eigenschappen van de bodem.

Een derde interessant aspect van de kalkpotentiaal is dat door ULRICH (1961) is gewezen op de relatie tussen de kalkpotentiaal en de op fysisch-chemische evenwichtsreacties gebaseerde oplosbaarheid van calciumfosfaat-zouten.

4. DE KALKPOTENTIAAL

Om de chemische eigenschappen van de bodem in relatie te kunnen brengen met de chemische eigenschappen van het grondwater moet voor een methodisch juiste handelwijze dat bodemvocht worden geanalyseerd dat in contact staat met het te onderzoeken bodemonmonster. In de praktijk verloopt het onttrekken van vocht aan een bodemonmonster uiterst moeizaam.

Langs empirische weg heeft ULRICH (1966) een verband gelegd tussen de kalkpotentiaal en de pH van het bodemvocht in een evenwichtssituatie (pH_{GBL} , GBL, Gleichgewichts Bödenlösung).

Ulrich bepaalde de pH_{GBL} om het suspensie effect te elimineren. Dit suspensie effect ontstaat bij de traditionele pH_{H_2O} bepaling van een grondmonster, als de pH in een suspensie van water en grond wordt gemeten. Het suspensie effect kan een verschil van maximaal enkele tienden van pH-eenheden veroorzaken en kan worden beschreven volgens:

$$pH_{H_2O} = 0,67 + 0,890 pH_{GBL}$$

Langs empirische weg is derhalve via de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ meting van de boven-
 grond de kalkpotentiaal van het bodemvocht te bepalen. Bij deze methode
 om de kalkpotentiaal te bepalen moet rekening worden gehouden met de
 ionensterkte ($Z_1 C_1$) van de bodemoplossing.

Het is echter aan te bevelen (ULRICH, 1961) de kalkpotentiaal
 rechtstreeks te meten door het bodemmonster te schudden in een 10^{-2}
 Molaire Ca Cl_2 oplossing en de pH waarde van de suspensie te meten.
 Deze pH-Ca Cl_2 minus 1,15 (0,5 pCa) is de waarde van de kalkpotentiaal.
 De relatie tussen de kalkpotentiaal en de pH_{GBL} is weergegeven in
 tabel 1.

Tabel 1. Relaties tussen kalkpotentiaal en pH_{GBL} voor verschillende
 ionensterktes (ULRICH, 1966)

$Z_1 C_1$	EC (mSm^{-1})	pH-bereik	n	Regressielijn	r
<0,5	<2,73	4,10-4,87	7	$\text{pH}-0,5 \text{ pCa} = -1,88+0,927 \text{ pH}_{\text{GBL}}$	0,98
0,5-1	2,73- 5,45	3,76-6,78	24	" = $-2,41+1,06 \text{ pH}_{\text{GBL}}$	0,98
1 -6	4,45-32,70	3,35-8,18	112	" = $-2,46+1,11 \text{ pH}_{\text{GBL}}$	0,99
> 6	>32,70	2,67-8,15	12	" = $-1,32+0,99 \text{ pH}_{\text{GBL}}$	0,99

Uit methodische overwegingen ULRICH (1961) is ervoor gekozen de pH
 in de uitdrukking $\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}$ te bepalen in suspensie ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$). Bij
 bekendheid met de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ uit veldmetingen en de berekende kalkpotentiaal
 kan de Ca^{2+} -concentratie van het bodemvocht worden berekend.

De berekende waarden van de Ca^{2+} concentratie in het bodemvocht
 kunnen ter toetsing worden vergeleken met gemeten Ca^{2+} concentraties
 in grondwater. Bij benadering moeten de gehalten in het bodemvocht
 en in het grondwater in dezelfde grootte orde zijn gelegen. In tabel 2
 zijn een aantal representatieve monsterpunten uit Groot Zandbrink en
 de Oetert vergeleken.

Uit een globale vergelijking van berekende en gemeten Ca^{2+} concen-
 traties kan de conclusie worden getrokken dat de methode om de Ca^{2+}
 concentratie te berekenen in het bodemvocht niet leidt tot onwaar-
 schijnlijke uitkomsten.

Tabel 2. Berekende Ca^{2+} concentraties in bodemvocht en gemeten Ca^{2+} concentraties in grondwater

	Monsterpunten				
	G_2/A	G_7/B	G_{14}/C	$O_{6/17}$	$O_{10/7}$
Bodemvocht					
$[\text{Ca}^{2+}]$ -berekend	63,4	63,4	69,5	55,2	69,5
Grondwater					
$[\text{Ca}^{2+}]$ -gemeten	71,3	89,3	86,3	44,0	79,0

5. GAPON-COEFFICIENT

De evenwichtvergelijking voor uitwisselingsreactie van H^+ en Ca^{2+} tussen adsorptiecomplex en oplossing : $\log K_G = \log \frac{H_s}{Ca_s} + (\text{pH} - 0,5\text{pCa})$ laat zien dat naast de kalkpotentiaal de H^+ -bezetting (H_s) en de Ca^{2+} -bezetting (Ca_s) op het adsorptiecomplex bekend moeten zijn om langs empirische weg de Gapon-coëfficiënt te kunnen afleiden.

Voor een 40-tal grondmonsters werd via deze methode de Gapon-coëfficiënt berekend. De variatie die optreedt in de waarde van deze coëfficiënt blijkt gecorreleerd te zijn zowel met de pH_{KCl} (fig. 4.A) als met de pH_{GBL} (fig. 4.B).

Het H^+ -ion heeft een aanzienlijk grotere affiniteit tot het adsorptiecomplex dan het Ca^{2+} -ion. Deze selectiviteit van het adsorptiecomplex neemt af naarmate meer waterstofionen aan het adsorptiecomplex gefixeerd zijn.

Via de bekendheid met de Gapon-coëfficiënt voor H^+ en Ca^{2+} ionen is het mogelijk berekeningen uit te voeren van de effecten van verschuiving in het evenwicht tussen oplossing en adsorptiecomplex ten gevolge van veranderingen in Ca^{2+} of H^+ concentraties in het bodemvocht.

Wijzigingen in Ca^{2+} of H^+ concentratie van het bodemvocht kunnen optreden door verschillende oorzaken:

- de bodem komt in contact met een grondwatertype met een andere chemische samenstelling

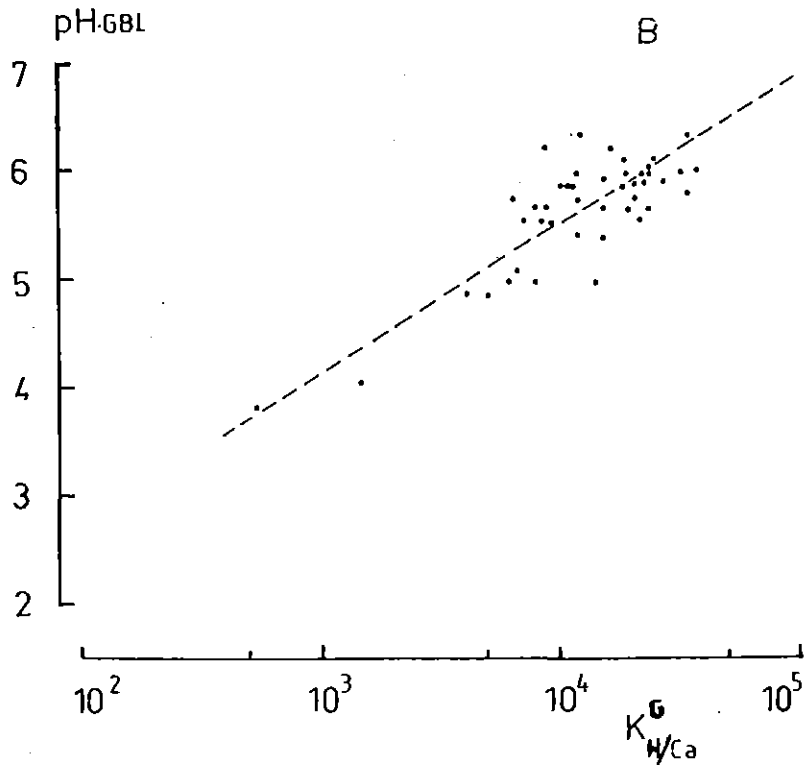
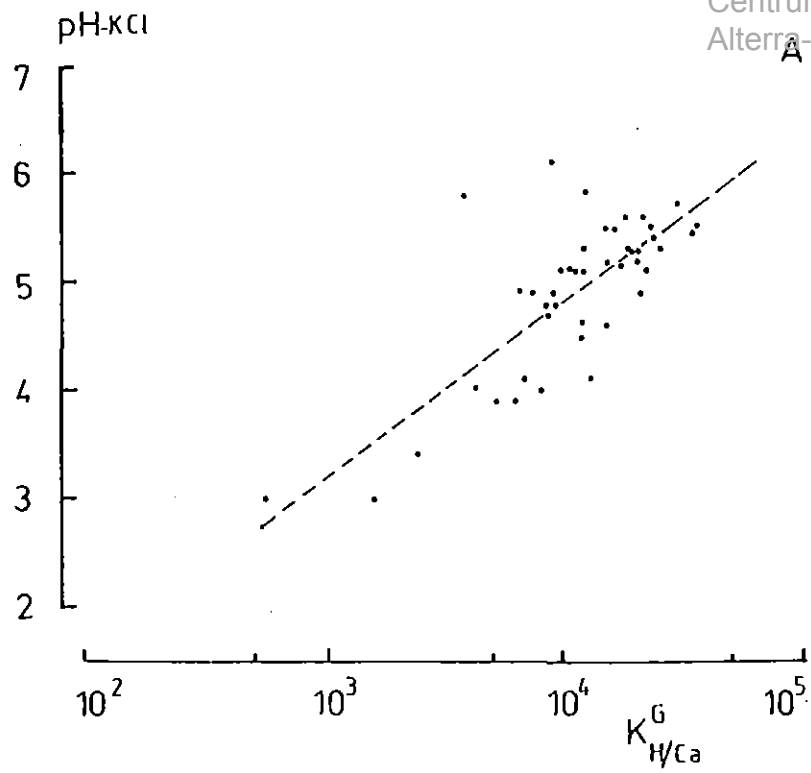


Fig. 4. De Gapon-coëfficiënt (K^G) in afhankelijkheid van de zuurgraad van de bodem

A. gerelateerd aan de pH_{KCl}

B. gerelateerd aan de pH_{GBL}

- de H^+ ionen concentratie wijzigt zich door CO_2 productie
 tengevolge van ademhalingsprocessen in de bodem
- opname/afgifte van een der ionen via plantenwortels.

Concentratieveranderingen als gevolg van indikking of verdunning van het bodemvocht hebben geen consequentie voor de kalkpotentiaal welke immers gebaseerd is op een ratio.

Met behulp van reële analyse resultaten van een bodemonmonster kan met een gedachten experiment het effect van verdunning en indikking van de bodemoplossing worden berekend.

Gegevens: γ_+^+ = H_s : 18 meq/100 gr.
 γ_{2+}^+ = Ca_s : 14,4 meq/100 gr.
 $C_{O,+}$ = pH : 5,65
 $C_{O,2+}$ = $[Ca^{2+}]^{GBL}$: 55,2 mg/l
 (pH - 0,5 pCa = 3,81)
 $K_{H/Ca}^G$: $10^{3,91}$
 W : 80 ml/100 gr droge grond

Experiment 1

Voor verdamping wordt 20 ml vocht/100 gr grond onttrokken.

BOLT en BRUGGENWERT (1976) stellen de volgende methode voor om het effect van de indikking te berekenen:

$$\frac{\gamma_+^+}{\gamma_{2+}^+} = K_{H/Ca}^G \times \frac{W \cdot c_{O,+} / W}{\sqrt{W \cdot c_{O,2+} / 2W}} \quad (1)$$

waarin:

c_0 wordt uitgedrukt in meq./ml

Door indikking ontstaat een ongelijkheid omdat een verschuiving in het evenwicht optreedt. Het evenwicht kan worden hersteld als x meq monovalente ionen in oplossing gaan en een equivalent hoeveelheid divalente ionen zich op het adsorptie complex vestigen.

De volgende vergelijking moet nu worden opgelost:

$$\frac{80 \times (2,24 \times 10^{-6}) + x}{80-20} \times 10^{3,91} = \frac{18-x}{14,4+x} \quad (2)$$

$$\sqrt{\frac{80 \times (2,76 \times 10^{-3}) - x}{2(80-20)}}$$

Het linker en rechterlid van deze vergelijking zijn aan elkaar gelijk indien $x = 1,35 \times 10^{-4}$.

De concentraties van de ionen voor deze waarde van x staan weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Concentraties in de bodemoplossing en bezetting van het adsorptie complex voor en na onttrekking van vocht aan een bodemmonster

Parameter	Voor	Na
Ca ²⁺	55,2	45,96
pH	5,65	5,28
pH-0,5pCa	3,81	3,81
H _s	18	18
Ca _s	14,4	14,4

Uit dit experiment blijkt de stabiliteit van de kalkpotentiaal hoewel de concentraties van [H⁺] en [Ca²⁺] ionen zijn veranderd. De verandering van de samenstelling van het adsorptiecomplex is verwaarloosbaar.

Experiment 2

Eenzelfde gedachten experiment kan worden uitgevoerd door de bodemoplossing te verdunnen met 20 ml vocht/100 gr grond ten gevolge van bijvoorbeeld neerslag. De resultaten van dit experiment zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Concentraties in de bodemoplossing en bezetting van het adsorptie complex voor en na verdunning van het bodemvocht

Parameter	Voor	Na
Ca^{2+}	55,2	27,56
pH_{GBL}	5,65	5,39
pH-0,5pCa	3,81	3,81
H_s	18	18
Ca_s	14,4	14,4

Ook bij verdunning van het bodemvocht blijft de pH-0,5pCa constant terwijl de pH_{GBL} kleiner wordt en de $[\text{Ca}^{2+}]$ daalt.

Uit veldwaarnemingen in Groot-Zandbrink blijkt dat een jaarlijkse fluctuatie van de pH_{KCl} in de bovengrond (0-5 cm) optreedt (fig. 5) in de orde van 0,5-1 pH eenheid. Deze schommeling is te sterk om

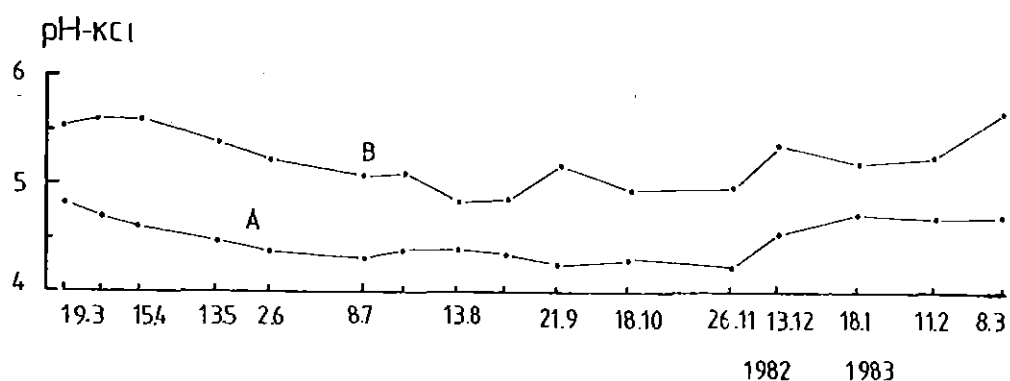


Fig. 5. Fluctuatie van de zuurgraad van de bovengrond (0-5 cm -mv) in de loop van een jaar

A. Ca-bezetting 30-40% B. Ca-bezetting 65-75%

uitsluitend toe te kunnen schrijven aan het effect van verdunning of indikking. Bovendien leidt verdunning tot pH daling in de natte c.q. winterperiode, terwijl de geregistreeerde pH daling optreedt in het droge zomerseizoen. De daling van de pH in de loop van het groeiseizoen lijkt veeleer samen te hangen met de biologische afbraak van organisch materiaal in de bodem of met de CO₂ productie van plantenwortels of micro-organismen welke processen beiden als bron van H⁺-ionen kunnen worden beschouwd.

In een derde gedachten experiment kunnen de consequenties van een toegenomen H⁺ concentratie voor de ligging van het evenwicht tussen Ca²⁺ en H⁺ ionen op adsorptie complex en in oplossing worden nagegaan.

Experiment 3.

Gegeven:	H _s	= 62,5 meq/100 gr
in voorjaarssituatie	Ca _s	= 7,5 meq/100 gr
	pH _{GBL}	= 3,85
	[Ca ²⁺]	= 1,05 mg/l
	K _{H/CA} ^G	= 10 ^{2,73}

Uit veldmetingen kan worden afgeleid dat de pH_{GBL} in de loop van de zomer daalt tot pH_{GBL} = 3,25. Deze waarde vertegenwoordigt reeds de nieuwe evenwichtssituatie na de opgetreden verschuiving van H⁺ ionen naar het adsorptie complex als gevolg van het aanbod aan H⁺ ionen door ademhalingsprocessen, zodat:

$$[H^+] = 10^{-3,25} = (10^{-3,85} - x)$$

Verondersteld wordt verder dat de [Ca²⁺] door indikking van het bodemvocht oploopt tot 3 mg/l.

Het effect van de verandering van de pH_{GBL} op de Gapon-coëfficiënt wordt geïntroduceerd via (zie fig. 4):

$$K_{H/CA}^G = 10^{0,73 \text{ pH}_{GBL} - 0,0365}$$

De nieuwe evenwichtssituatie kan worden berekend door de volgende vergelijking op te lossen:

$$\frac{62,5 + x}{7,5 - x} = \frac{10^{-3,25}}{\sqrt{(7,5 \times 10^{-5}) + x \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}} \times 10^{0,73(3,25) - 0,0365}$$

De oplossing van deze vergelijking leidt tot een evenwichtssituatie in de zomer welke in tabel 5 is weergegeven.

Tabel 5. Verandering van concentraties in het bodemvocht en bezetting van het adsorptie complex als gevolg van daling van de zuurgraad van de bodem in de loop van het seizoen

Parameter	Voorjaar	Zomer
Ca ²⁺	1,05	7,92
pH _{GBL}	3,25	3,25
pH-0,5pCa	1,81	1,40
H _s	62,5	62,75
Ca _s	7,5	7,25
K _{H/CA} ^G	10 ^{2,73}	10 ^{2,82}

Uit het experiment kan geconcludeerd worden dat in zure gronden met een nog redelijke Ca-bezetting op het adsorptiecomplex een periodieke verhoging van de [Ca²⁺] in het bodemvocht kan optreden als gevolg van een verdringing van Ca²⁺ ionen op het adsorptiecomplex door H⁺ ionen.

In een toposequentie zijn deze gronden gelegen tussen veldpodzolen met een duidelijk infiltratie karakter en beekerdgronden met een duidelijk kwel karakter. Bodemkundig kunnen dergelijke gronden als gooreerdgrond worden omschreven.

6. EVENWICHTSREACTIES EN IONENRATIO

VAN WIRDUM (1980) typeert het grondwater met behulp van de ionenratio en het elektrisch geleidingsvermogen waarbij de hydrologische kringloop met transportprocessen door de lithosfeer en atmosfeer als uitgangspunt is gekozen. Een wezenlijk proces dat ten grondslag ligt aan het onderscheid van watertypen is de verrijking van het grondwater door verweringsreacties van CaCO_3 tijdens de stroming door de lithosfeer. Tijdens dit proces neemt de ionenratio ($\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^-$ in meq) en het EGV toe.

Recent geïnfiltreerd grondwater wordt gekenmerkt door lage ionenratio en EGV waarden. Gerijpt grondwater door hoge ionenratio's en middelhoge EGV waarden (fig. 6).

Het verschijnsel doet zich daarbij voor dat zowel bij het atmotrofe als het lithotrofe referentiepunt weinig variatie in de ionenratio optreedt in de tijd. Intermediaire watertypen, voorkomend onder gronden welke in de toposequentie als intermediair kunnen worden beschouwd,

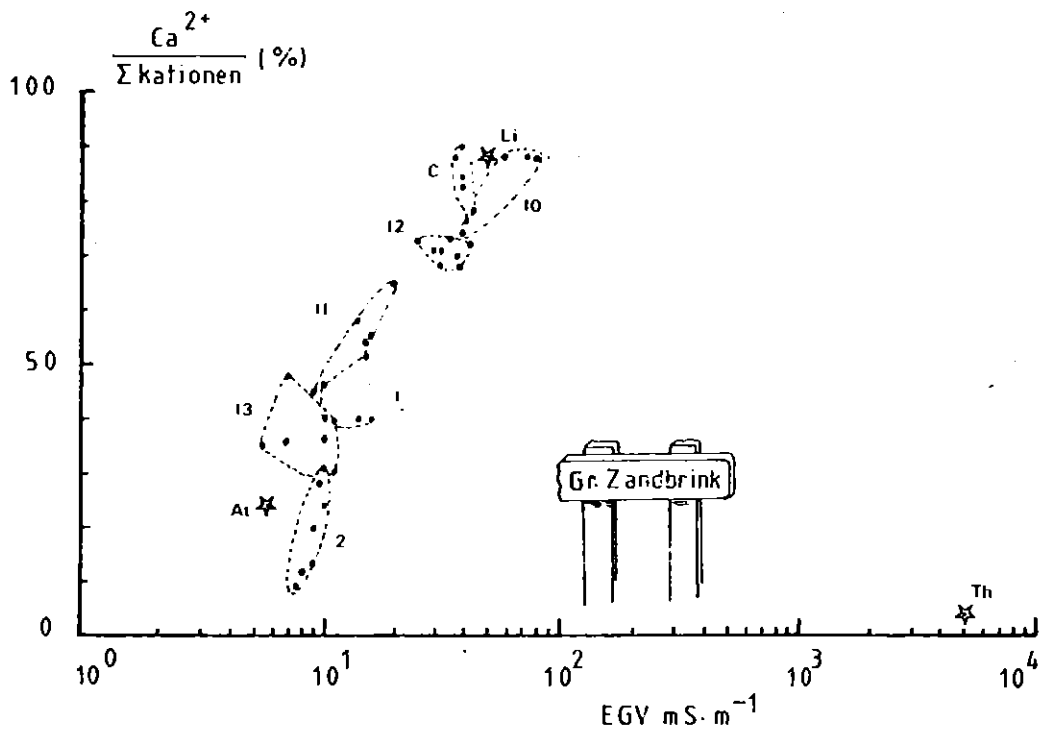


Fig. 6. Het verband tussen ionenratio en elektrisch geleidingsvermogen geïllustreerd met analyse resultaten uit Groot-Zandbrink

worden gekenmerkt door vrij sterke fluctuaties in de ionenratio, met vrij constante waarden voor het EGV (KEMMERS en JANSEN, 1980; GROOT-JANS, mond. meded.; BOTH EN VAN WIRDUM, 1981).

Het gedachten experiment 3 uit het vorige hoofdstuk werd uitgevoerd met gegevens van een dergelijke intermediaire grond. Voor het bodemvocht van deze grond is de ionenratio berekend en het resultaat weergegeven in tabel 6. Voor de $[Cl^-]$ concentratie is uitgegaan van een gemeten gehalte van 6,1 mg/l in het voorjaar en een voor de zomerperiode aangenomen waarde van 10 mg/l.

Tabel 6. Ionenratio gebaseerd op Ca^{2+} en Cl^- concentraties in voorjaar en zomer van het grondwater uit een gooreerdgrond

	Voorjaar	Zomer
Ca^{2+} (meq/l)	0,0525	0,396
Cl (meq/l)	0,1718	0,2817
i.R.	0,23	0,58

Uit het resultaat blijkt dat sterke fluctuaties in de ionenratio volledig kunnen worden verklaard uit concentratieveranderingen in het bodemvocht als gevolg van evenwichtsverschuivingen tussen ionen aan het adsorptiecomplex en in de bodemoplossing.

In dergelijke situaties kunnen derhalve watermonsters voorkomen met ionenratio's welke het lithotrofe referentiepunt benaderen maar waarvan het EGV aanzienlijk lager is dan dat van het referentiepunt.

7. KALKPOTENTIAAL, GRONDWATERSTAND EN CO_2 SPANNING

Naast het optreden van verschuivingen in de evenwichtssituaties zullen de ionen in de bodemoplossing voortdurend geconfronteerd worden met transportprocessen. Neerwaartse stromingen om neerslagoverschotten af te voeren of opwaartse stromingen door kwel of capillaire opstijging zullen elkaar afwisselen. In dit dynamische proces zal een netto neerwaartse stroming resulteren in een afvoer van ionen naar het diepere grondwater.

Een netto opwaartse stroming zal leiden tot aanvoer van ionen naar de bovenste bodemhorizonten.

9 Simulatie van dit proces ter voorspelling van de kalkpotentiaal in de bovengrond is niet eenvoudig en vooralsnog niet mogelijk. Empirisch kan dit probleem worden opgelost door de kalkpotentiaal te meten langs een transsect met oplopende maaiveldshoogte bij een gelijkblijvende ontwateringsbasis. Met oplopende maaiveldshoogte ten opzichte van de ontwateringsbasis valt een toenemende infiltratieflux te verwachten.

In fig. 7 is de gevonden relatie tussen kalkpotentiaal en de maaiveldshoogte boven de laagste grondwaterstand weergegeven voor een minerale en een organische grond.

Indien de gevonden ruimtelijke verschillen vertaald worden naar processen in de tijd blijkt dat bij het verlagen van gemiddelde zomergrondwaterstanden de kalkpotentiaal afneemt.

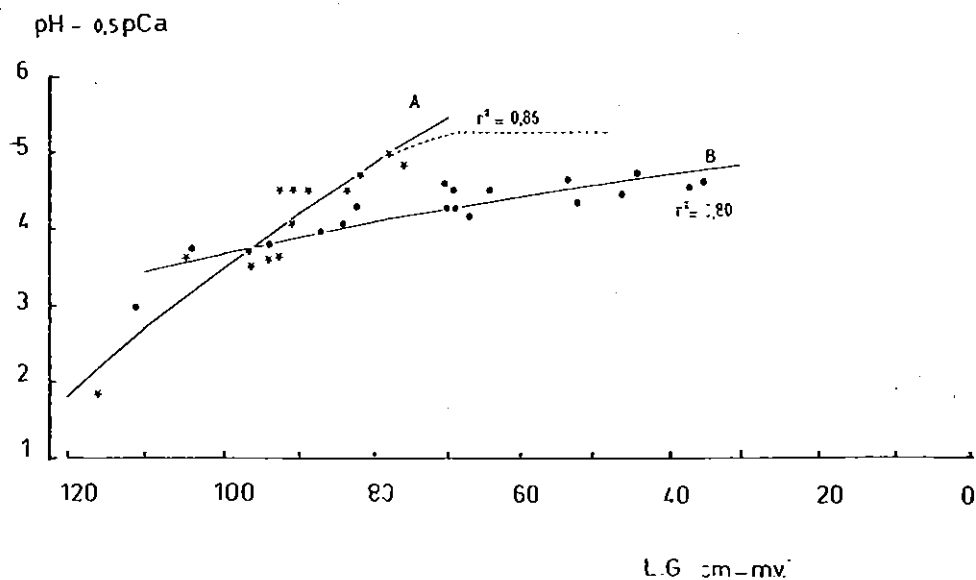


Fig. 7. Relatie tussen de kalkpotentiaal en de diepte van de ontwateringsbasis (L.G.) beneden het maaiveld

A. Minerale grond (pH-0,5pCa = -31,07 + 7,50 m (200-L.G.))

B. Organische grond (pH-0,5pCa = -6,41 + 2,19 m (200-L.G.))

ULRICH (1961) geeft een theoretische relatie tussen de kalkpotentiaal en de P_{CO_2} in aanwezigheid van calciumcarbonaat

$$pH - 0,5pCa = 4,39 - 0,5 \log P_{CO_2} \quad (3)$$

Uit deze relatie kan de maximale waarde van de kalkpotentiaal in de bodem worden afgeleid door een evenwicht te veronderstellen met de atmosferische P_{CO_2} van $10^{-3,51}$ atm. Bij deze atmosferische spanning neemt de kalkpotentiaal een waarde 6,65 aan.

In de praktijk zal door ademhalingsactiviteiten in de bodem de P_{CO_2} aanzienlijk hogere waarden kunnen aannemen. Bij een niet irreële waarde $P_{CO_2} = 10^{-1}$ atm. bereikt de kalkpotentiaal reeds een waarde van 5,39. LINDSAY (1979) geeft voor de P_{CO_2} van geïnundeerde gronden een traject van 0,01 tot 0,3 atm. aan.

Vanuit bodemanalyses en de hydrochemie van het grondwater (KEMMERS, 1983) kan de conclusie worden getrokken dat in de bovengrond van Groot-Zandbrink vaste calciumcarbonaten voorkomen. De kalkpotentiaal kan, uitgaande van de P_{CO_2} grens die door Lindsay wordt gegeven gecontroleerd worden door vast calcium carbonaat totdat hij een waarde van 5,15 bereikt ($pH - 0,5 pCa = 4,39 - 0,5 \log 0,3 = 5,15$). Vanaf het stadium dat op de wijze het calciumcarbonaat volledig in oplossing is gegaan zal de kalkpotentiaal gecontroleerd worden door de ionenbezetting op het adsorptiecomplex.

Uit fig. 7A kan de conclusie getrokken worden dat in Groot-Zandbrink het stadium is bereikt dat de kalkpotentiaal volledig door de Ca-bezetting wordt gecontroleerd en dat mogelijk op de plaatsen met de hoogste grondwaterstand nog enige invloed van $CaCO_3$ aanwezig is. Afhankelijk van de P_{CO_2} zal in het grondwaterstandstraject dat binnen de 70 cm -mv heeft gelegen een vrij constante waarde voor de kalkpotentiaal aanwezig zijn geweest. Dat bij hogere grondwaterstanden in het verleden van Groot-Zandbrink (zie JANSSEN en KEMMERS, 1980) sprake moet zijn geweest van een kalkmoerasbegroeiing moge hiermede verklaard zijn.

Dat calcium carbonaat geen rol speelt in de veengronden van de beekdalen in het Zuidelijk Peelgebied kan afgeleid worden uit vergelijking (3). De P_{CO_2} zou daartoe irreële waarde van ongeveer 1,9 atm. moeten bezitten. Ook de hydrochemie wijst erop dat secundaire

afzettingen van CaCO_3 in de beekdalen niet waarschijnlijk is gezien het te 'onrijpe' karakter van het grondwater.

Niettemin valt het op dat in deze organische gronden (fig. 7B) in het zeer natte traject de afname van de kalkpotentiaal zeer geleidelijk verloopt. Daarbij moet gewezen worden op de zeer grote capaciteit van het adsorptiecomplex van organische gronden (fig. 8) waardoor bij een hoge Ca-bezetting, zeer grote voorraden Ca^{2+} aanwezig zijn. Deze veronderstelling dat de kalkpotentiaal goed gebufferd is door de grote adsorptiecapaciteit wordt bevestigd door de relatie tussen de pH_{KCl} en de Ca-bezetting. Bij een minerale grond met een klein adsorptie complex verloopt deze relatie stijler dan bij een organische grond (zie fig. 2). Bij een minerale grond leidt het verlies van Ca^{2+} ionen sneller tot een daling van de pH dan bij een organische grond.

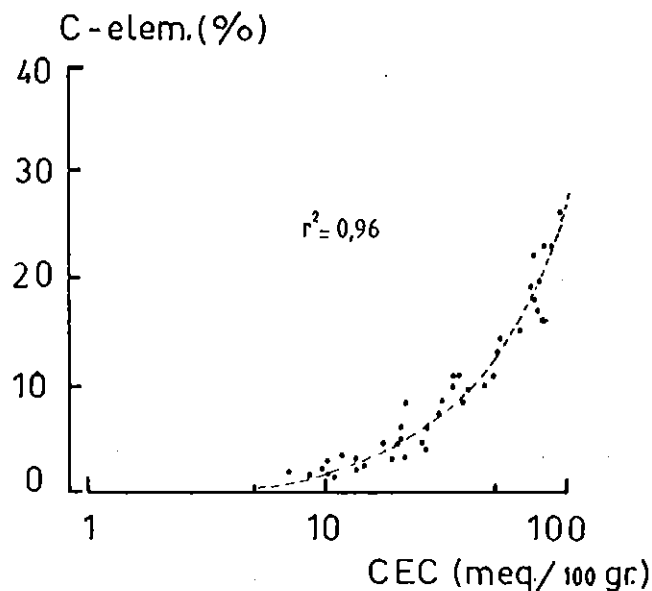


Fig. 8. De kation adsorptie capaciteit (CEC) in relatie tot het percentage organische stof (C-elem) (C-el. = 0,27 CEC-0,55)

8. KALKPOTENTIAAL EN FOSFAAT

Orthofosfaten, welke bij mineralisatie beschikbaar komen, kunnen bij aanwezigheid van Ca^{2+} ionen gefixeerd worden door de vorming van moeilijk oplosbare calcium fosfaat-zouten.

Langs thermodynamische weg is af te leiden dat van de talrijke vormen waarin Ca-P zouten kunnen voorkomen, hydroxyapatiet de meest stabiele vorm is (ULRICH, 1961). De minder stabiele tussenproducten zullen via spontaan verlopende omzettingen overgaan in hydroxyapatiet. Om deze reden ligt het in de lijn der verwachting dat in natuurlijke systemen hydroxyapatiet het mineraal is dat de oplosbaarheid van fosfaat controleert.

ULRICH (1961) beschrijft de fysische chemische evenwichtssituatie voor hydroxyapatiet met behulp van de kalkpotentiaal:

$$0,5 \text{ pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 7/3 (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) - 4,7 \quad (25^\circ\text{C})$$

Volgens gegevens van BOLT en BRUGGENWERT (1976) wordt de evenwichtssituatie beschreven volgens:

$$0,5 \text{ pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 7/3 (\text{pH} - 0,5 \text{ pCa}) - 5,25 \quad (25^\circ\text{C})$$

Hieruit kan geconcludeerd worden dat de relatie tussen kalkpotentiaal en fosfaatpotentiaal ($0,5 \text{ pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4$) lineair is. Voor alle minder stabiele CaP zouten zijn vergelijkbare lineaire uitdrukkingen te formuleren. Door deze lineaire relaties als referentielijnen in fig. 9 weer te geven en de gemeten, respectievelijk berekende waarden voor fosfaat- en kalkpotentiaal uit veldonderzoekingen daarin aan te geven kan worden geconcludeerd dat inderdaad hydroxyapatiet de oplosbaarheid van de Ca-P zouten moet controleren.

Voorts kan geconcludeerd worden dat van de punten die duidelijk onder de hydroxyapatiet lijn zijn gelegen, de oplosbaarheid van fosfaten door andere, niet Ca-houdende, mineralen moet worden gecontroleerd. In dergelijke gevallen spelen Fe- en Al-mineralen een belangrijke rol.

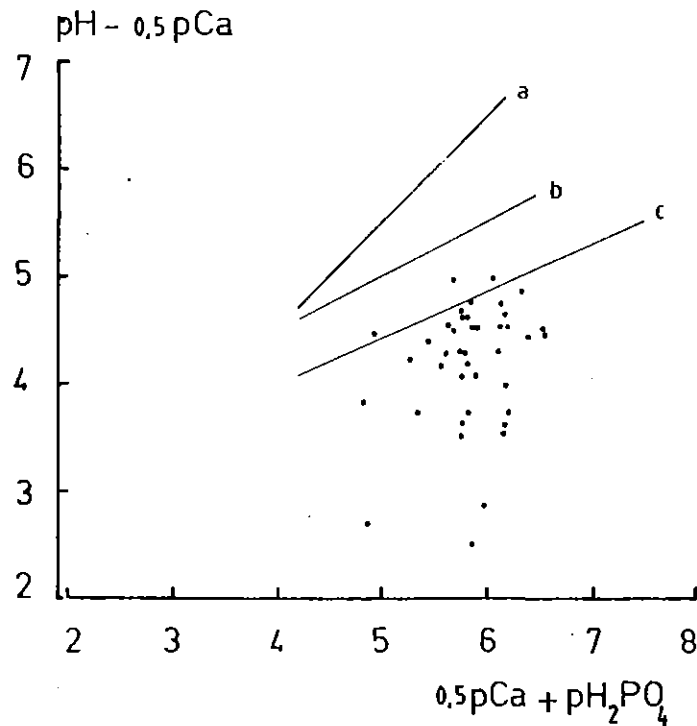


Fig. 9. Theoretische waarden van de fosfaatpotentiaal in afhankelijkheid van de kalkpotentiaal voor verschillende Ca-P zouten en in het veld gemeten waarden voor fosfaat- en kalkpotentiaal

- a. dicalciumfosfaat
- b. octocalciumfosfaat
- c. hydroxyapatiet

De formulering van de fys. chem. evenwichtssituatie voor hydroxyapatiet volgens ULRICH (1961) geeft de mogelijkheid om voor elke concentratie van Ca^{2+} en H^+ ionen de theoretische concentratie van $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ te berekenen.

9. OPLOSBAARHEID FOSFAATMINERALEN

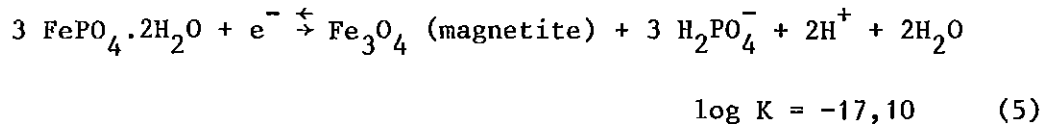
Naast Ca-P mineralen, kunnen ook Fe- en Al-P zouten de concentratie van het fosfaat ion controleren.

Voor een fysisch chemische evenwichtssituatie tussen strengit ($\text{Fe PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en ijzeroxide (Fe(OH)_3) onder aerobe omstandigheden,

kan de $[H_2PO_4^-]$ concentratie worden beschreven volgens (LINDSAY, 1979):

$$\log H_2PO_4^- = -9,55 + pH \quad (4)$$

Onder minder aerobe condities kan ijzer gereduceerd worden, hetgeen consequenties heeft voor de $[H_2PO_4^-]$ concentratie (LINDSAY, 1979):



waaruit voor een evenwichtssituatie kan worden afgeleid:

$$\log H_2PO_4^- - pH = -5,71 - 0,33 (pe + pH) \quad (6)$$

Door (4) in (6) te substitueren kan worden afgeleid dat vergelijking (6) de $[H_2PO_4^-]$ concentratie controleert voor $pe + pH < 11,64$.

Bij verdergaande reductie wordt strengit minder stabiel en kan strengiet overgaan in vivianiet ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$) (LINDSAY, 1979).

De concentratie van het $[H_2PO_4^-]$ ion kan in een evenwichtssituatie tussen vivianiet en magnetiet worden beschreven volgens:

$$\log H_2PO_4^- - pH = -16,29 + (pe+pH) \quad (7)$$

Door substitutie van (6) in (7) kan worden afgeleid dat vergelijking (7) geldt voor het traject $pe + pH < 7,95$.

De theoretische mogelijkheid dat hydroxyapatiet onder reducerende omstandigheden minder stabiel is dan vivianiet is uiterst klein. Slechts bij extreem lage redoxpotentialen kan omzetting van hydroxyapatiet in vivianiet plaatsvinden (LINDSAY, 1979). Aangenomen wordt dat deze situatie zich niet voordoet.

In geval Al^{3+} een belangrijke rol speelt bij de vorming van Al-P mineralen is het van belang inzicht te hebben in het probleem welke Al-component in de bodem de concentratie van Al^{3+} ionen bepaalt. De mobiliteit van Al^{3+} ionen is in hoge mate afhankelijk van de verweringsstaat van de bodem en dus van de pH.

Aangenomen wordt dat in gronden met een $\text{pH} \leq 4,0$ de concentratie van $[\text{Al}^{3+}]$ enige omvang kan hebben en dat gibbsiet in dat geval de $[\text{Al}^{3+}]$ concentratie controleert.

Voor een evenwichtssituatie tussen gibbsiet ($\text{Al}(\text{OH})_3$) en varisciet ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kan de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ concentratie worden beschreven volgens (BOLT en BRUGGENWERT, 1976):

$$\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-] - \text{pH} = -10,5 \quad (8)$$

Op grond van de voorgaande formuleringen en veronderstellingen kan de te verwachten fosfaat concentratie worden berekend in de bodemoplossing.

Alvorens deze berekening kan worden uitgevoerd dienen de volgende variabelen bekend te zijn:

- . Ca^{2+} concentratie
- . pH_2O bodem
- . Redoxpotentiaal

De volgende rekenprocedure kan nu worden voorgesteld welke in de aangegeven volgorde doorlopen moet worden.

1. $\text{pH} < 4,0$ ga naar stap 9
2. $\text{pH} - 0,5\text{pCa} < 4,5$ ga naar stap 4
3. $0,5\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4^- = 7/3 (\text{pH} - 0,5\text{pCa}) - 5,25 \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
4. $\text{pe} + \text{pH} < 11,53$ ga naar stap 6
5. $\log \text{H}_2\text{PO}_4^- = -9,55 - \text{pH} \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
6. $\text{pe} + \text{pH} < 7,92$ ga naar stap 8
7. $\log \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{pH} = -5,71 - 0,33 (\text{pe} + \text{pH}) \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
8. $\log \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{pH} = -16,29 + (\text{pe} + \text{pH}) \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
9. $\log \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{pH} = -10,5 \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Voor een aantal bodemonsters waarvan de noodzakelijke variabelen bekend zijn werden de theoretische fosfaatconcentraties berekend volgens bovenbeschreven methode. Deze waarden werden vergeleken met gemeten fosfaat concentraties gebaseerd op Pw analyses:

$$\log \text{H}_2\text{PO}_4^- = \log \frac{100 \times \text{Pw}}{\text{W}_d \times \text{A-cijfer}} \frac{1}{142\,000}$$

waarin:

Wd = droogvolume gewicht

Pw = mg $P_2O_5/1$

In fig. 10 zijn de gemeten en de berekende concentraties $H_2PO_4^-$ weergegeven.

Uit deze figuur kan geconcludeerd worden dat in de meerderheid van de monsters lagere $[H_2PO_4^-]$ worden gemeten dan theoretisch te verwachten is.

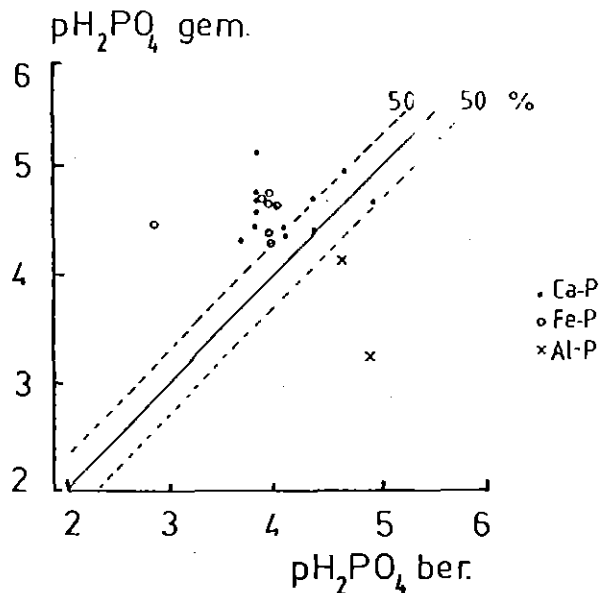


Fig. 10. Gemeten en berekende $H_2PO_4^-$ concentraties in een systeem met Ca^{2+} , $Fe^{2+/3+}$ en Al^{3+}

Indien verondersteld wordt dat de rekenmethode een globale indruk geeft van de te verwachten $H_2PO_4^-$ concentratie en een foutenmarge van 50% wordt geaccepteerd kan geconcludeerd worden dat vooral de monsters waarin hydroxyapatiet de concentratie van $H_2PO_4^-$ controleert de berekende concentraties volgens verwachting zijn.

Tevens komt een groep monsters voor waarin de bodemoplossing onderverzadigd is, door een groot fosfaat adsorberend vermogen van de grond. In vrijwel alle monsters waarin strengit bepalend is kan van onderverzadiging worden gesproken. Enkele monsters waarvan de H_2PO_4^- concentratie wordt gecontroleerd door gereduceerde Fe verbindingen zijn oververzadigd.

Samenvattend mag geconcludeerd worden dat voor gronden met een $\text{pH}-0,5\text{pCa} \geq 4,5$ de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ concentratie gecontroleerd wordt door hydroxyapatiet en een directe relatie aanwezig is tussen kalkpotentiaal en fosfaat potentiaal.

Voor gronden met een $\text{pH}-0,5\text{pCa} < 4,5$ zijn ijzercomponenten bepalend voor de $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ concentratie in afhankelijkheid van pH en pe. De voorgestelde rekenmethode lijkt wel inzicht te geven in de relatieve verschillen in $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ afhankelijk van de waarden die pH en pe aannemen in de loop van het seizoen.

De gevonden relatie tussen kalkpotentiaal en zomergrondwaterstand (fig. 7) kan derhalve inzicht geven in de wijziging van de H_2PO_4^- concentratie bij daling van de zomergrondwaterstand door gebruik te maken van de relatie:

$$0,5\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4 = 7/3 (\text{pH}-0,5\text{pCa}) - 5,25$$

Dit verband is geldig voor een $\text{pH}-0,5\text{pCa} \geq 4,5$.

10. SAMENVATTING

Uit empirisch onderzoek kon worden afgeleid dat de ionenratio en de Ca-bezetting van het adsorptiecomplex sterk gaan divergeren bij toenemende diepte van de ontwateringsbasis.

Via de sterke negatieve correlatie tussen de Ca^{2+} bezetting en de pH_{KCl} van de bovengrond wordt geconcludeerd dat er sprake is van een antagonisme tussen Ca^{2+} en H^+ , waarbij de toenemende aeratie toestand van de bodem zorgt voor leverantie van H^+ ionen via oxidatie van organische stof.

De evenwichtssituatie tussen Ca^{2+} en H^+ ionen in oplossing en op het adsorptiecomplex worden beschreven met een Gapon-vergelijking.

De verhouding van Ca^{2+} en H^+ ionen in de bodemoplossing wordt in deze vergelijking de kalkpotentiaal genoemd. Deze kalkpotentiaal kan worden berekend met gebruikmaking van de Gapon-vergelijking. Voorgesteld wordt de kalkpotentiaal, welke ook direct via de pH_{CACl} methode kan worden bepaald, als relevante parameter voor het natuurbeheer te introduceren.

Met behulp van enkele gedachten experimenten worden de consequenties van neerslag en verdamping voor de kalkpotentiaal aangegeven. Voorts wordt de consequentie aangegeven voor de kalkpotentiaal van een periodieke pH-daling van de bovengrond als gevolg van de bodemactiviteit.

De seizoensvariatie in de ionenratio bij gooreerdgronden blijkt verklaard te kunnen worden uit verschuivingen in het evenwicht tussen bodemoplossing en adsorptiecomplex, als gevolg van leverantie van H^+ -ionen door ademhalingsprocessen.

De ruimtelijke variatie in de kalkpotentiaal kan zowel voor organische als voor minerale gronden worden gerelateerd aan de diepte van de ontwateringsbasis. Door de ruimtelijke variatie te vertalen in processen in de tijd kan een verlaging van de gemiddelde zomergrondwaterstand gerelateerd worden aan een daling van de kalkpotentiaal.

Tenslotte wordt gewezen op het verband tussen de kalkpotentiaal en de fosfaatpotentiaal. Met deze parameters kan de fysisch-chemische evenwichtssituatie voor diverse Calciumfosfaat zouten worden weergegeven.

Er wordt een methode aangegeven waarmee kan worden afgeleid of Ca^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, dan wel Al^{3+} mineralen de oplosbaarheid van H_2PO_4^- controleren. Theoretische H_2PO_4^- concentraties, gebaseerd op fysisch-chemisch evenwichtsvergelijkingen, worden getoetst aan gemeten waarden van de H_2PO_4^- concentratie.

11. LITERATUUR

- BOLT, G.H. and M.G.M. BRUGGENWERT, 1976. Soil chemistry A. Basic elements. Elseviers Scientific Publ. Comp. Amsterdam
- BOTH, J.C. en G. VAN WIRDUM, 1981. Waterhuishouding, bodem en vegetatie van enkele Gelderse natuurgebieden. RIN rapport 81/18
- GROOTJANS, A.P., mondelinge mededeling
- JANSEN, P.C. en R.H. KEMMERS, 1980. Relaties tussen hydrologische parameters en enkele vegetatietypen van het CRM reservaat Groot-Zandbrink. ICW nota 1180
- KEMMERS, R.H., 1983. De genese van lithogeen grondwater en daarin optredende regionale verschillen. ICW nota 1482
- en P.C. JANSEN, 1980. De invloed van chemische factoren in grondwater en bodem op enkele vegetatietypen in het CRM reservaat Groot-Zandbrink. ICW nota 1181
- LINDSAY, W.L., 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley and sons, New York
- ULRICH, B., 1961. Die Wechselbeziehungen von Boden und Pflanze in physikalisch-chemischen Betrachtung. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- _____ 1966. Kationen austach-Gleichgewichte in Böden. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde. 113,2 p 141-159
- WIRDUM, G. VAN, 1980. Eenvoudige beschrijving van de waterkwaliteitsverandering gedurende de hydrologische kringloop ten behoeve van de natuurbescherming.
- in: Hooghart, J.C. 1980. Waterkwaliteit in grondwaterstromingsstelsels. CHO-TNO, Rapp. en nota's 5 p 118-143